

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-154576

(43)Date of publication of application : 09.07.1987

(51)Int.Cl.

H01M 4/88
H01M 4/86

(21)Application number : 60-295423

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CORP RES & DEV LTD
TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.1985

(72)Inventor : MATSUMOTO HIROZO
NAKANISHI TSUNEO
NAKAMURA JUNJI
NISHIMURA IKUMASA
SAITO GORO

(54) MANUFACTURE OF MOLTEN CARBONATE FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a porous nickel electrode plate whose sintering resistance is good and electrode-scale enlargement is easy by manufacturing a sheet by processing wood pulp in which a nickel alloy powder containing an alloy element which forms solid solution with nickel and whose oxide is easily reduced is adsorbed, with a paper machine, then heating it in an oxidizing atmosphere and a reducing atmosphere.

CONSTITUTION: A nickel alloy powder containing an alloy element, which forms solid solution with nickel and its oxide is easily reduced, and wood pulp are mixed in the water to produce slurry suitable for making a sheet with a paper machine, and a coagulating agent is added to the slurry to coagulate the powder into the pulp, then a sheet is manufactured with a paper machine. The sheet is heated in an oxidizing atmosphere to burn off the wood pulp, then heated in an oxidizing atmosphere to reduce the metal oxide and to sinter the powder. Thereby, porous electrode plate is obtained. The metal alloy element reduced is Ag, Cu, W, Mo, Co, Fe, and Pd. The alloy element added to nickel improves creep strength with increase in its amount, but decreases conductivity. Therefore, the upper limit of the adding amount is 20%, and the optimum amount is 3~12%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the

examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-154576

⑬ Int.Cl.⁴

H 01 M 4/88
4/86

識別記号

庁内整理番号

T-7623-5H
T-7623-5H

⑭ 公開 昭和62年(1987)7月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 溶融炭酸塩燃料電池の製造方法

⑯ 特 願 昭60-295423

⑰ 出 願 昭60(1985)12月27日

⑱ 発 明 者	松 本 浩 造	横須賀市長坂2丁目2番1号 株式会社富士電機総合研究所内
⑱ 発 明 者	仲 西 恒 雄	横須賀市長坂2丁目2番1号 株式会社富士電機総合研究所内
⑱ 発 明 者	中 村 淳 次	東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
⑱ 発 明 者	西 村 生 真	東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
⑱ 発 明 者	斉 藤 悟 朗	東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
⑲ 出 願 人	株式会社 富士電機総合研究所	横須賀市長坂2丁目2番1号
⑲ 出 願 人	凸版印刷株式会社	東京都台東区台東1丁目5番1号
⑳ 代 理 人	弁理士 山 口 巖	

明 細 書

1. 発明の名称 溶融炭酸塩燃料電池の製造方法

2. 特許請求の範囲

1) Ni に固溶し、その金属酸化物が易還元性である元素を含んだ Ni 合金粉末と木材パルプを水中で混合して抄造に通する水性スラリーとなし、焼結剤を添加して粉末をパルプに吸着焼結し抄造することで得た板状の成形物を、酸化性雰囲気中で加熱して木材パルプを焼失飛散させた後、還元雰囲気中で加熱して金属酸化物を還元するとともに粉末を焼結してアノードを形成し、このアノードとカソードとの間に電解質タイルを介在させて単位電池を構成することを特徴とする溶融炭酸塩燃料電池の製造方法。

2) 特許請求の範囲第1項記載の元素は Cu、Co、Ag、Pd、Fe、Mo、W より選ばれた少なくとも1種の元素であることを特徴とする溶融炭酸塩燃料電池の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(発明の属する技術分野)

この発明は、アノードおよびカソードからなる一対のガス拡散性電極とこれら電極に挟持された電解質タイル板とを有する溶融炭酸塩燃料電池の製造方法に関する。

(従来技術とその問題点)

溶融炭酸塩燃料電池(以下の本文では MCFC という)は動作温度が高く、腐食性の大きい溶融炭酸塩を電解質として使用しているため、電池構成部材の一つである電極にも種々の要求性能が課せられている。MCFC の電極、とくに本発明に関係するアノード電極に対する要求特性は以下のようになる。

- (1) ガス雰囲気に対し安定であること。
- (2) 耐熱性とくにクリープ強度が高いこと。
- (3) 急激な電解質流入がなく、ガスと反応できるところ。
- (4) 電気伝導性が高いこと。
- (5) 安価であること。

従来、MCFC のアノード電極には多孔質の Ni 電極板が広く使用されている。これは Ni が耐食

成形物を形成している粉末は必然的に酸化される。この際、生じた金属酸化物は $650^{\circ}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ での還元雰囲気中の加熱処理によって容易に還元されるものでなければならない。

ところで、金属と酸素の反応で生成する金属酸化物の安定性は通常遊離エネルギーによって調べられており、その負の絶対値が大きいものほど安定である。各種金属の遊離エネルギーを比較すると第1表ようになる。Ag・Auなどの貴金属ではその値が小さく、Al・Crなどの卑金属では大きい。

第 1 表

金 属	遊離エネルギー (Kcal)	金 属	遊離エネルギー (Kcal)
Ag	- 259	Cd	- 537.9
Cu	- 349.8	Fe	- 177
Au	+ 39.0	Pd	- 52.2
Al	- 376.6	Sn	- 124.2
Mg	- 136.13	Cr	- 250
Ir	- 38.4	Ta	- 471
W	- 182.5	Pb	- 462.5
Mo	- 181.95	V	- 271
Zn	- 78.0	Zr	- 244
Co	- 51.0	Ti	- 204
Ni	- 51.7		

Ni に対する合金元素の添加量は、その量が多いほどクリープ強度には好ましい影響を与えるが、導電性が低下してくるので20%が限度であり3～12%の範囲が最適である。

本発明で必要とするNi合金粉末の粒径は1～10 μm であり、その合金粉末はNi合金の溶融を水もしくはガス媒体を用いてアトマイズする方法、あるいは酸化ニッケル粉末と他の金属酸化物粉末を原料として、これを混合後粉砕および造粒してこれを高温にて還元することにより合金粉末を得る共還元法のいずれでも製造することができる。

一方、粉末を吸着凝集するために用いるパルプには種々のものがあるが、本発明では繊維径が細く、繊維同志の絡みも多くかつ安価であるという観点から木材パルプを選定した。この木材パルプの添加量は所望するアノード電極の空孔率に応じて任意に選択可能であるが、本発明で意図するアノード電極の製造に当っては焼結前の成形物の全重量に対して3～15%が好ましい範囲であった。そして木材パルプに粉末を吸着凝集させ、抄造す

また、この金属酸化物を水素などの還元性雰囲気ガスにより還元する場合には、その還元能力は第1表の遊離エネルギーの値の大小、温度およびガス露点によって支配される。例えば、Wの酸化物である WO_3 は、水素ガスの露点が 0°C であるならばほぼ 200°C で還元できる。一方、Crの酸化物である Cr_2O_3 は、水素ガスの露点が 0°C であれば 1500°C の高温でなければ還元することができない。すなわち、 WO_3 に比べて Cr_2O_3 は安定な金属酸化物であることを示している。

通常、Ni粉末の焼結時のガス露点は 0°C 前後で、その温度は $650^{\circ}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の範囲であるので、金属酸化物の遊離エネルギーの値がほぼ -200 Kcal 以下であれば完全に還元することができる。したがって、Niに固溶し、かつ易還元性である条件を満足する合金元素はAg・Cu・W・Mo・Co・FeおよびPdである。Al・CrもNiに固溶し、そのクリープ強度を高める元素であるが、その金属酸化物すなわち Al_2O_3 は安定で、前述の条件では還元できないため、本発明では不可とした。

ることによって得られた成形物を電気炉に入れ、酸化性雰囲気が必要ならば空気を流しながら、常温から $100^{\circ}\text{C}/\text{H}$ 前後の速度で加熱すると 400°C 近辺から成形物に含まれる木材パルプ、凝集剤は焼失気化を開始し、これらはほぼ 500°C で完全に焼失してしまう。したがって、酸化性雰囲気での加熱温度は $450^{\circ}\sim 550^{\circ}\text{C}$ で保持時間は1～3時間が適当である。前記の木材パルプ、凝集剤を焼失気化する際、Ni合金粉末に生じた金属酸化物の還元および合金粉末の焼結を目的として行う水素などの還元性雰囲気での処理条件は、温度が $650^{\circ}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 、保持時間は0.5～3時間であれば本発明の目的を達成できる。

〔発明の実施例〕

以下、本発明を実施例に基づき説明する。

（実施例1）

この実施例では、多孔質電極板の製造方法について述べる。

(A) 試料の調整

[Ni-8Co (平均粒径 $6.5\mu\text{m}$, 共還元法で製造)] 45 部

木材パルプ	5 部
水	1000 部

(出) 凝集剤

ポリアクリルアミド系アニオン凝集剤 0.1%水溶液 (三洋化成物製、商品名「サンフロックAH200P」)	30 部
ポリアクリルアミド系カチオン凝集剤 0.1%水溶液 (三洋化成物製、商品名「サンフロックC-009P」)	20 部

2 号程度の容器に水 1000 部と木材パルプ 5 部を入れ、10～20 分ほど攪拌して水に十分分散させて、そこへ Ni-8Co 合金粉末 45 部を加えて 5～10 分ほど攪拌して水性スラリーを作る。その中へあらかじめ作っておいたポリアクリルアミド系アニオン凝集剤 (0.1%水溶液) を 30 部添加し、1 分ほど攪拌し、さらにあらかじめ作っておいたポリアクリルアミド系カチオン凝集剤 (0.1%水溶液) を 20 部添加し、1 分ほど攪拌して凝集フロックを作る。前記工程で凝集した試料を抄造機で抄造して 300 番角で厚み 10 mm の成形物を得た。この成形物を電気炉に入れ、大気中において常温より 150 °C/H の速度で 500 °C まで加熱し、この温度で 2 時間保持して成形物

に含まれる木材パルプ、凝集剤を焼失飛散させた後、室温まで冷却した。その後、前記処理を経た成形物を水素炉に装入し、水素を流しながら常温より 300 °C/H の速度で 600 °C まで昇温し、これ以降は 150 °C/H の速度で 800 °C まで昇温させ、800 °C に 1 時間保持して多孔質の Ni-8Co 合金電極板を得た。この電極板の厚さは 0.88 mm、空孔率は 72.0 %、平均空孔半径は 3.02 μm として比表面積は 0.203 m^2/g であった。

以上のごとく、本発明の方法はアノード電極に要求される空孔特性を満足し、大型電極板を容易に得ることができる。なお、他の合金粉末を原料としても、以上と同様の工程によって多孔質の電極板を製造できることは明白である。

(実施例 2)

この実施例では、実施例 1 の条件にて得た多孔質の Ni 電極板 (平均粒径 4.7 μm のカーボニルニッケル粉末使用) および Ni 合金電極板 (共還元法で製造した平均粒径が 5～8 μm の粉末を使用) のクリープ強度を検討した。クリープ強度は、温

度: 650 °C、雰囲気: 真空、荷重: 2.5 Kg/cm^2 の圧縮クリープ試験を行い、その時の圧縮クリープひずみの大小によって判断した。前記条件で 200 時間試験した際の多孔質電極板の圧縮クリープひずみを第 1 図に示す。多孔質 Ni 電極板のクリープひずみは 47 % であるが、合金元素を固溶した多孔質電極板のそれは 5 % 以下であり、合金元素の固溶によってクリープ強度が顕著に増加することが確認できた。

(実施例 3)

この実施例では、直径が 35 mm で厚さ 0.9 mm 前後の本発明に関する多孔質 Ni 合金電極板および比較の多孔質 Ni 電極板をアノード電極に用いて MCFC を構成し、その電池性能を調べた。MCFC は、リチウムアルミネートを電解質保持材として共晶組成電解質成分 (4.75 重量% 炭酸リチウム-5.25 重量% カリウム) を 55 重量% 含有する 50 mm ϕ × 2 mm 厚の電解質タイル板をアノードとカソード間に配置し、燃料室および酸化剤室を備え、かつ集電子を兼ねたハウジングで電極板と電解質タイ

ル板とを両面から押しつけた構造の単電池を構成した。かかる構成の単電池に、燃料ガス組成は $\text{H}_2 + 20\% \text{CO}_2$ 、酸化剤ガス組成は $\text{Air} + 30\% \text{CO}_2$ からなるガスを 0.5 l/min の流量で供給し、650 °C で電流-電圧特性の関係を測定した。結果を第 2 表に示す。

第 2 表

試験 No	アノード電極	カソード電極	電池電圧 (V)	
			初期	2.50 時間後
1	Ni-8 Co	多孔質 Ni	0.79	0.78
2	Ni-10 Cu	"	0.81	0.80
3	Ni-8 Pd	"	0.76	0.81
4	Ni-8 Ag	"	0.77	0.79
5	Ni-5 Fe	"	0.80	0.74
6	Ni-5 Mo	"	0.76	0.77
7	Ni-5 W	"	0.79	0.71
8	多孔質 Ni	"	0.78	0.55

(注) 電池電圧は電流密度が 150 mA/cm^2 の場合の値

この表から明らかなように、多孔質 Ni 電極板

をアノードおよびカソードに用いた単電池の初期の電池電圧は高い値を示しているが、250時間経過するとそれはかなりの低下を示している。これに対し、本発明に関する多孔質Ni合金電極板をアノードに用いた単電池の電池電圧は、初期および250時間経過後でも優れており、寿命特性の面では有利であることが明らかである。

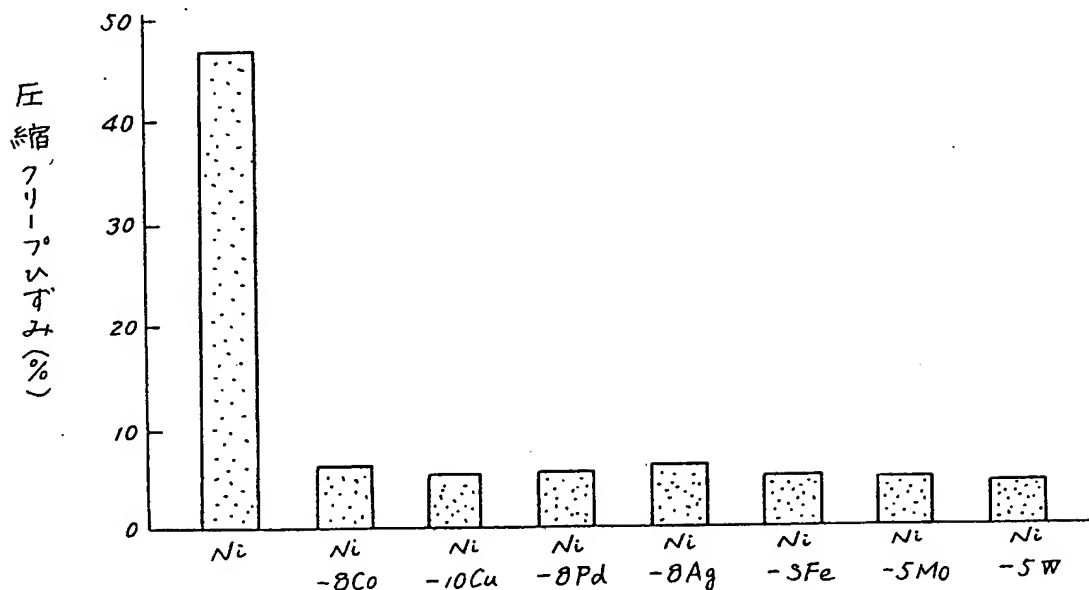
〔発明の効果〕

以上の説明から明らかなように本発明によれば、Niに固溶し、その金属酸化物が易還元性である合金元素を含んだNi合金粉末と木材パルプを水中で混合して水性スラリーとし、これに凝集剤を加えて粉末を吸着凝集せしめ、抄造によって板状の成形物を得、この成形物を酸化性雰囲気と還元性雰囲気の二つの工程で加熱処理を行うことによって製造した多孔質Ni合金電極板が耐焼結性に優れていることに着目し、これをMCFCのアノードに組み込むことにより、MCFCの長期にわたる電池性能を維持することが可能となった。

4. 図面の簡単な説明

第1図は各種多孔質電極板の圧縮クリープ試験の結果を示すグラフである。

式立人山 山口



第 1 図